

habe ich den Titel? Nein?

DH

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Juli 2003 (31.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/061849 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B05D 3/06**, C08J 3/24, C09D 4/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00539

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. Januar 2003 (21.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 02 565.7 24. Januar 2002 (24.01.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF COATINGS AG [DE/DE]**; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUMGART, Hubert [DE/DE]**; Am Dornbusch 44a, 48163 Münster (DE). **MEISENBURG, Uwe [DE/DE]**; Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE).

(74) Anwalt: **FITZNER, Uwe**; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).

(54) Title: HARDENED MATERIALS, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: GEHÄRTETE MATERIALIEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: Disclosed are hardened materials, produced by heating or exposing to UV radiation a mixture of substances which can be hardened thermally or by means of actinic radiation. A mixture of substances is used which can be hardened thermally or by means of actinic radiation and has a storage module E' in the rubber-elastic area of at least $10^{7.5}$ Pa and a dissipation factor $\tan\delta$ of no more than 0.10 at 20 °C after being hardened. The storage module E' and the dissipation factor are measured by means of dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) at free films having a thickness of 40 ± 10 µm. Radiation is carried out with UV rays, the spectrum of which comprises a UV-C portion in addition to UV-A and UV-B, which has 2 to 80 percent of the relative spectral radiance of a medium pressure mercury vapor lamp in the wavelength range from 200 to 280 nm. The relative spectral radiance of the UV-C portion in the wavelength range from 200 to 240 nm is always less than the relative spectral radiance of the spectrum of a medium pressure mercury vapor lamp in the same wavelength range. The radiation dose is 100 to 6.000 mJcm⁻². Also disclosed are a method for producing the inventive hardened materials and the use thereof.

WO 03/061849 A1

(57) Zusammenfassung: Gehärtete Materialien, herstellbar aus einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Stoffgemisch durch Erhitzen und Bestrahlung mit UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, dass man ein thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbares Stoffgemisch verwendet, das nach seiner Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7.5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei der Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 10 µm gemessen worden sind, und die Bestrahlung mit einer UV-Strahlung durchführt, deren Spektrum neben UV-A und UV-B einen UV-C-Anteil aufweist, der im Wellenlängenbereich von 200 bis 280 nm 2 bis 80% der relativen spektralen Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich hat, wobei in dem Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm die relative spektrale Strahldichte des UV-C-Anteils stets kleiner als die relative spektrale Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich ist und wobei die Strahlendosis bei 100 bis 6.000 mJcm⁻² liegt.

GEHÄRTETE MATERIALIEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

Beschreibung

5

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue gehärtete Materialien, herstellbar aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Stoffgemischen.

10 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von gehärteten Materialien. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen gehärteten Materialien oder der mit Hilfe des neuen Verfahrens hergestellten gehärteten Materialien für das Beschichten, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und

15 Verpacken von Kraftfahrzeugkarosserien und Teile hiervon, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, Glashohlkörpern, Coils, Container, Emballagen, Kleinteilen, elektrotechnischen Bauteilen und Bauteilen für weiße Ware.

20 **Stand der Technik**

Die gehärteten Materialien sind vorzugsweise duroplastisch. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter duroplastischen Materialien dreidimensional vernetzte Stoffe verstanden, die im Gegensatz zu

25 thermoplastischen Materialien nur in einem geringen Umfang oder gar nicht mehr in der Hitze verformbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter aktinischer Strahlung UV-Strahlung verstanden. Bekanntermaßen wird das Spektrum der UV-

30 Strahlung in drei Bereiche unterteilt:

UV-A: 315 bis 380 nm

UV-B: 315 bis 280 nm

UV-C: 280 bis 100 nm

5 Im allgemeinen steht das UV-Spektrum von UV-Strahlenquellen nur bis zu einer Wellenlänge von 200 nm zur Verfügung, da die Strahlung einer geringeren Wellenlänge durch die Quarzhohlkörper der Strahlenquellen absorbiert wird (vgl. R. Stephen Davidson, »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seiten 3 bis 34).

Für die Herstellung von gehärteten Materialien, insbesondere Beschichtungen, aus mit aktinischer Strahlung härtbaren Materialien, insbesondere Beschichtungsstoffen, ist es von Vorteil, wenn ein 15 vergleichsweise hoher UV-C-Anteil in der UV-Strahlung vorhanden ist. UV-Strahlung dieser Art wird beispielsweise von den üblichen und bekannten Quecksilberhoch- und -niederdruckdampflampen geliefert (vgl. R. Stephen Davidson, »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An 20 Overview«, Seite 16, Figure 10, oder Dipl.-Ing. Peter Klamann, »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für Anwender«, Seite 2, Oktober 1998). Die UV-Strahlung bewirkt eine rasche Durchhärtung der Beschichtungsstoffe und, dadurch bedingt, eine hohe Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit der resultierenden Beschichtungen. Allerdings 25 führt die UV-C-Strahlung zu einer vergleichsweise starken Vergilbung der Beschichtungen, was sich insbesondere bei hellen, insbesondere weißen, farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen störend bemerkbar macht.

30 In der internationalen Patentanmeldung WO 94/11123 wird deshalb vorgeschlagen, mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe mit

Blitzlichtlampen, deren UV-Strahlung praktisch frei von Strahlung in UV-C-Bereich ist, zu bestrahlen. Nachteilig für dieses Verfahren ist, dass eine Mischung von Fotoinitiatoren eingesetzt werden muss, die genau auf die UV-B- und die UV-A-Strahlung und den hieran angrenzenden sichtbaren

5 Bereich abgestimmt sind. Außerdem muss der Abstand von Blitzlichtlampen und Beschichtungsstoff genau eingestellt werden, und es sind hohe Beleuchtungsstärken von 10 bis 80 Megalux für eine gute Durchhärtung erforderlich. Des weiteren ist dieses Verfahren für großflächige Substrate nicht geeignet, weil eine ausreichende Dosis nur

10 mit Hilfe zahlreicher Blitzlichtlampen bereitgestellt werden kann. Nicht zuletzt sind zahlreiche sequenzielle Belichtungen erforderlich. Nach jedem Blitz müssen aber die Blitzlichtlampen wieder aufgeladen werden, wodurch sich das Verfahren verlängert, was grundsätzlich von Nachteil ist. Ob - und wenn ja, inwieweit - das Fehlen der UV-C-Strahlung außer der

15 Vergilbung das Eigenschaftsprofil der Beschichtungen sonst noch positiv oder negativ beeinflusst, geht aus der internationalen Patentanmeldung nicht hervor.

In der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 735 A 1 wird das Verfahren

20 der internationalen Patentanmeldung WO 94/11123 für die Belichtung von Beschichtungsstoffen empfohlen, die thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbar sind. Die resultierenden Beschichtungen sollen eine hohe Kratzfestigkeit und eine sehr gute Chemikalien-, Benzin- und Lösemittelbeständigkeit haben. Außerdem sollen sie keine Rißbildung

25 aufweisen, was auf eine gleichmäßige Durchhärtung schließen lassen soll. Die Zwischenschichthaftung soll sehr gut sein, insbesondere die Haftung von thermisch und mit aktinischer Strahlung gehärteten Klarlackierungen auf Basislackierungen. Diese pauschalen Aussagen werden aber weder durch ein Beispiel noch durch die Angaben von Messmethoden

30 konkretisiert. Des weiteren wird nicht angegeben, wie eine hohe Härte bei gleichzeitig sehr guter Kratzfestigkeit erreicht werden kann. Insbesondere

geht aus der deutschen Patentanmeldung nicht hervor, dass die Beschichtungen ein Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der 5 Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind, haben sollen.

Aus dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 2 sind mit aktinischer Strahlung härtbare Beschichtungsstoffe bekannt, die nach ihrer 10 Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweisen, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind. Die 15 Strahlenhärtung erfolgt mit UV-Strahlung einer Dosis von 1.800 mJ/cm^2 ; nähere Einzelheiten zur spektralen Verteilung werden nicht angegeben. Die resultierenden Beschichtungen sind kratzfest, gut polierbar, feuchteresistent, witterungs- und chemikalienbeständig und hochglänzend. Es finden sich in dem deutschen Patent keine Hinweise 20 darauf, wie die Vergilbung bei der Strahlenhärtung verhindert und eine hohe Härte bei gleichzeitig sehr guter Kratzfestigkeit eingestellt werden könnte.

In der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 101 30 25 972.4 wird ein Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen mit hoher Kratzfestigkeit und gleichzeitig hoher Härte aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Beschichtungsstoffe beschrieben, bei dem man UV-Strahlung einer Dosis von 500 bis 4.000 mJ/cm^2 einsetzt. Die Bestrahlung wird unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre mit 30 einem maximalen Sauerstoffgehalt von 18 Vol.-% durchgeführt, wobei Quecksilberhoch- und -niederdruckdampflampen verwendet werden. Die

Quecksilberdampflampen können noch mit Blei dotiert sein, um ein Strahlenfenster bis 405 nm zu öffnen. Angaben zum Strahlungsspektrum geeigneter Lampen fehlen. Die UV-Härtung kann stufenweise erfolgen. Die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischer Strahlung kann 5 gleichzeitig oder sequenziell erfolgen. Vorzugsweise liegt der Gehalt der Beschichtungsstoffe an Fotoinitiatoren, bezogen auf den Festkörper, bei 0,2 bis 8 Gew.%.

Aufgabe

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue gehärtete Materialien bereitzustellen, die nur eine geringe Vergilbung aufweisen. Insbesondere soll der Gelbwert nach DIN 6167 < 2 sein.

- 15 Die neuen gehärteten Materialien sollen hoch kratzfest sein und nach dem Zerkratzen nur sehr geringe Glanzverluste zeigen. Insbesondere soll der Glanzverlust im Sandtest < 15 Einheiten und im Waschstraßensimulationstest nach Amtec/Kistler vor dem Abwischen mit Ethanol < 35 Einheiten und nach dem Abwischen mit Ethanol < 10 20 Einheiten sein.

Gleichzeitig sollen die neuen gehärteten Materialien eine hohe Härte haben. Insbesondere soll die Mikroindringhärte (Universalhärte bei 25,6 mN, Fischerscope 100V mit Diamantenpyramide nach Vickers) > 100 sein.

- 25 Nicht zuletzt sollen die neuen gehärteten Materialien eine besonders hohe Chemikalienfestigkeit aufweisen. Insbesondere sollen sie im Gradientenofentest von Daimler durch Schwefelsäure erst ab einer Temperatur von 50 °C geschädigt werden.

Außerdem war es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein neues Verfahren bereitzustellen, das gehärtete Materialien liefert, die das vorstehend aufgeführte Anforderungsprofil erfüllen.

5 Lösung

Demgemäß wurden die neuen gehärteten Materialien gefunden, herstellbar aus einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Stoffgemisch durch Erhitzen und Bestrahlung mit UV-Strahlung, wobei

10 man

- (1) ein thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbares Stoffgemisch verwendet, das nach seiner Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20°C von maximal 0,10 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind, und
- 20 (2) die Bestrahlung mit einer UV-Strahlung durchführt, deren Spektrum neben UV-A und UV-B einen UV-C-Anteil aufweist, der im Wellenlängenbereich von 200 bis 280 nm 2 bis 80% der relativen spektralen Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich hat, wobei in dem Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm die relative spektrale Strahldichte des UV-C-Anteils stets kleiner als die relative spektrale Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich ist und wobei
- 30 (3) die Strahlendosis bei 100 bis 6.000 mJcm^{-2} liegt.

Im folgenden werden die neuen gehärteten Materialien, herstellbar aus einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Stoffgemisch durch Erhitzen und Bestrahlung mit UV-Strahlung, als
5 »erfindungsgemäße Materialien« bezeichnet.

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von gehärteten Materialien gefunden, bei dem man

- 10 (I) ein thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbares Stoffgemisch
(1), das nach seiner Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-
15 Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind, auf oder in ein temporäres oder permanentes Substrat appliziert und
- 20 (II) mit einer UV-Strahlung bestrahlt, deren Spektrum neben UV-A und UV-B einen UV-C-Anteil aufweist, der im Wellenlängenbereich von 200 bis 280 nm 2 bis 80% der relativen spektralen Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich hat, wobei in dem Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm die relative spektrale Strahldichte des UV-C-Anteils
25 stets kleiner als die relative spektrale Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich ist und wobei die Strahlendosis bei 100 bis 6.000 mJcm^{-2} liegt.
- 30 Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung gehärteter Materialien als »erfindungsgemäßes Verfahren« bezeichnet.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den
5 Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden
Erfindung zu Grunde lag mit Hilfe der erfindungsgemäßen Materialien und
des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte.

Insbesondere war es überraschend, dass die erfindungsgemäßen
10 Materialien die Kombination der wesentlichen vorteilhaften Eigenschaften:

- hohe Kratzfestigkeit,
- hohe Härte,
- hohe Chemikalienbeständigkeit und
- 15 - geringe Vergilbung

aufwiesen, und dies obwohl die für die Härtung eingesetzte UV-Strahlung
einen gewissen UV-C-Anteil aufwies und nicht, wie im Stand der Technik
empfohlen, praktisch keinen. Dies ist umso überraschender, als
20 Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit im allgemeinen gegenläufige
Eigenschaften sind und der UV-C-Anteil für die Vergilbung hauptsächlich
verantwortlich ist.

Außerdem überraschte die außerordentlich breite Verwendbarkeit der
25 erfindungsgemäßen Materialien als Beschichtungen, Klebschichten,
Dichtungen, Formteile und Folien, vorzugsweise als Beschichtungen,
insbesondere Elektrotauchlackierungen, Füllerlackierungen,
Steinschlagschutzgrundierungen, Unidecklackierungen, Basislackierungen
und Klarlackierungen. Speziell eigneten sie sich sehr gut für das
30 Beschichten, Verkleben, Abdichten und Verpacken von
Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Bauwerken im Innen- und

Außenbereich und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, Glashohlkörpern, Coils, Container, Emballagen, Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben, Felgen oder Radkappen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Wickelgüter (Spulen, Statoren, Rotoren), und Bauteilen für weiße Ware,

5 wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kühlschrankverkleidungen oder Waschmaschinenverkleidungen.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

10 Die erfindungsgemäßen Materialien können nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt werden, solange hierdurch das erfindungsgemäß bezeichnete Eigenschaftsprofil eingestellt werden kann. Es ist indes von Vorteil, sie nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aus einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Stoffgemisch durch Erhitzen und

15 Bestrahlung mit UV-Strahlung herzustellen.

Erfindungsgemäß wird hierbei ein thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbares Stoffgemisch oder Dual-Cure-Stoffgemisch verwendet, das nach seiner Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich

20 von mindestens $10^{7,5}$, vorzugsweise mindestens $10^{7,6}$, bevorzugt mindestens $10^{8,0}$ und insbesondere mindestens $10^{8,3}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10, bevorzugt maximal 0,06, aufweist, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien Filmen mit

25 einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind.

Der bei einer Deformation eines viskoelastischen Materials wie z.B. eines Polymers wieder zurückgewinnende Energieanteil (elastischer Anteil) wird durch die Größe des Speichermoduls E' bestimmt, während der bei

30 diesem Vorgang aufgezehrte (dissipierte) Energieanteil durch die Größe des Verlustmoduls E'' beschrieben wird. Die Module E' und E'' sind von

der Deformationsgeschwindigkeit und der Temperatur abhängig. Der Verlustfaktor $\tan\delta$ ist definiert als der Quotient aus dem Verlustmodul E'' und dem Speichermodul E' . $\tan\delta$ lässt sich mit Hilfe der Dynamisch-Mechanischen-Thermo-Analyse (DMTA) bestimmen und stellt ein Maß für

5 das Verhältnis zwischen den elastischen und plastischen Eigenschaften des Films dar. Die DMTA ist eine allgemein bekannte Meßmethode zur Bestimmung der viskoelastischen Eigenschaften von Beschichtungen und beispielsweise beschrieben in Murayama, T., *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials*, Elsevier, New York, 1978 und Loren W.

10 Hill, *Journal of Coatings Technology*, Vol. 64, No. 808, May 1992, Seiten 31 bis 33. Die Verfahrensbedingungen bei der Messung von $\tan\delta$ mit Hilfe der DMTA werden von Th. Frey, K.-H. Große Brinkhaus und U. Röckrath in *Cure Monitoring Of Thermoset Coatings, Progress In Organic Coatings* 27 (1996), 59-66, oder in der deutschen Patentanmeldung DE 44 09 715

15 A 1 oder dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 2 im Detail beschrieben. Vorzugsweise werden die folgenden Bedingungen angewandt: Tensile mode; Amplitude: 0,2%; Frequenz: 1Hz; Temperatur-Rampe: 1°C/min von Raumtemperatur bis 200°C.

20 Der Speichermodul E' kann vom Fachmann durch die Auswahl bestimmter mit aktinischer Strahlung härtbarer und/oder thermisch härtbarer Bestandteile, der Funktionalität der Bestandteile und ihres Anteils am erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemisch eingestellt werden.

25 Der erfindungswesentliche Speichermodul E' kann mit Hilfe von mit aktinischer Strahlung härtbaren Bestandteilen in der Regel dadurch eingestellt werden, indem Art und Menge der Bestandteile vorzugsweise so gewählt werden, dass pro g Festkörper des Dual-Cure-Stoffgemischs

30 0,5 bis 6,0, bevorzugt 1,0 bis 4,0 und besonders bevorzugt 2,0 bis 3,0 mEqu an mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen vorliegen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung eine Bindung verstanden, die bei Bestrahlen mit aktinischer Strahlung reaktiv wird und mit anderen 5 aktivierten Bindungen ihrer Art Polymerisationsreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eingeht, die nach radikalischen und/oder ionischen Mechanismen ablaufen. Beispiele geeigneter Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder 10 Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen sind die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet. Der Kürze halber werden sie im folgenden als „Doppelbindungen“ bezeichnet.

15 Besonders bevorzugte Doppelbindungen enthaltende Verbindungen sind Acrylatgruppen enthaltende Verbindungen.

Dabei kann es sich um niedermolekulare Verbindungen handeln, die von 20 der Fachwelt auch als Reaktivverdünner bezeichnet werden (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Reaktivverdünner«, Seiten 491 und 492).

Des weiteren kommen Dimere und Oligomere in Betracht, die 25 vorzugsweise Ester- und/oder Urethangruppen sowie gegebenenfalls freie Isocyanatgruppen enthalten.

Nicht zuletzt können Acrylatgruppen enthaltende Polymere, wie acrylierte (Meth)Acrylat(co)polymerisate, Polyolefine, Polyester, Polyether, 30 Polyurethane, Polyester-polyurethane, Polyether-polyurethane, Polyether-polyester-polyurethane, Polyamide, Polyamine, Formaldehydharze,

insbesondere Melamin-Formaldehydharze, Polyepoxide, Polyharnstoffe oder Polysiloxane, verwendet werden. Die acrylierten Polymere können durch den Einbau flexibilisierender Segmente flexibilisiert werden (vgl. auch das deutsche Patent DE 197 09 467 C 1). Beispiele geeigneter 5 flexibilisierender Segmente sind die nachstehend beschriebenen.

Besonders bevorzugte Reaktivverdünnner sind Pentaerythrittetraacrylat oder Dipentaerythritpentaacrylat.

10 Besonders bevorzugte acrylierte Oligomere und Polymere sind acrylierte Polyacrylate, die beispielsweise durch die polymeranaloge Umsetzung von glycidylgruppenhaltigen Polyacrylaten mit Acrylsäure erhältlich sind (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 0 659 979 A 1), sowie acrylierte Polyurethane oder Urethanacrylate, insbesondere von 15 aromatischen Gruppen freie, aliphatische und/oder cycloaliphatische Urethanacrylate, wie sie beispielsweise aus dem deutschen Patent DE 197 09 467 C 1, Seite 5, Zeilen 16 bis 56, bekannt sind. Diese acrylierten Oligomeren und Polymeren werden vorzugsweise als Bindemittel eingesetzt.

20

Weitere besonders bevorzugte acrylierte Dimere und Oligomere sind die Isocyanatoacrylate. Sie werden vorzugsweise als Vernetzungsmittel eingesetzt.

25 Besonders bevorzugt werden Isocyanatoacrylate oder Gemische aus Isocyanatoacrylaten verwendet, die

- flexibilisierende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erniedrigen, und

30

- hartmachende Segmente, die als Bestandteil dreidimensionaler Netzwerke deren Glasübergangstemperatur Tg erhöhen,

enthalten. Ganz besonders bevorzugt wird ein Gemisch aus mindestens 5 einem Isocyanatoacrylat, das flexibilisierende Segmente enthält, und mindestens einem Isocyanatoacrylat, das hartmachende Segmente enthält, verwendet.

Die flexibilisierenden Segmente sind vorzugsweise zweibindige 10 organische Reste. Bevorzugt werden die flexibilisierenden Segmente aus der Gruppe, bestehend aus zweibindigen aliphatischen Kohlenwasserstoffresten und zweibindige, Heteroatome enthaltenden, aliphatischen Kohlenwasserstoffresten, ausgewählt.

15 Beispiele geeigneter flexibilisierender, zweibindiger organischer Reste dieser Art sind substituierte oder unsubstituierte, bevorzugt unsubstituierte, lineare oder verzweigte, vorzugsweise lineare, Alkandiyl-Reste mit 4 bis 30, bevorzugt 5 bis 20 und insbesondere 6 Kohlenstoffatomen, die innerhalb der Kohlenstoffkette auch cyclische 20 Gruppen enthalten können, sofern die Kohlenstoffketten zwischen den Isocyanatgruppen und den cyclischen Gruppen jeweils mehr als zwei Kohlenstoffatome enthalten.

Beispiele gut geeigneter linearer Alkandiyl-Reste sind sind Tetramethylen, 25 Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, Undecan-1,11-diyl Dodecan-1,12-diyl, Tridecan-1,13-diyl, Tetradecan-1,14-diyl, Pentadecan-1,15-diyl, Hexadecan-1,16-diyl, Heptadecan-1,17-diyl, Octadecan-1,18-diyl, Nonadecan-1,19-diyl oder Eicosan-1,20-diyl, bevorzugt Tetramethylen, Pentamethylen, 30 Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonan-1,9-diyl, Decan-1,10-diyl, insbesondere Hexamethylen.

Beispiele gut geeigneter Alkandiyl-Reste, die in der Kohlenstoffkette auch cyclische Gruppen enthalten, sind 2-Heptyl-1-pentyl-cyclohexan-3,4-bis(non-9-yl), Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder -1,3-bis(eth-2-yl), Cyclohexan-5 1,3-bis(prop-3-yl) oder Cyclohexan-1,2-, 1,4- oder 1,3-bis(but-4-yl).

Weitere Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste, die Heteroatome enthalten, sind zweiwertige Polyesterreste mit wiederkehrenden Polyesteranteilen der Formel $\text{(-CO-(CHR}^1\text{)}_m\text{-CH}_2\text{-O-)}$ 10 aus. Hierbei ist der Index m bevorzugt 4 bis 6 und der Substituent R^1 = Wasserstoff, ein Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxy-Rest. Kein Substituent enthält mehr als 12 Kohlenstoffatome.

Weitere Beispiele geeigneter zweibindiger organischer Reste, die 15 Heteroatome enthalten, sind zweiwertige lineare Polyetherreste, vorzugsweise mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5.000, insbesondere von 400 bis 3.000. Gut geeignete Polyetherreste haben die allgemeine Formel $\text{(-O-(CHR}^2\text{)}_o\text{-)}_p\text{O-}$, wobei der Substituent R^2 = Wasserstoff oder ein niedriger, gegebenenfalls substituierter 20 Alkylrest ist, der Index o = 2 bis 6, bevorzugt 3 bis 4, und der Index p = 2 bis 100, bevorzugt 5 bis 50, ist. Als besonders gut geeignete Beispiele werden lineare oder verzweigte Polyetherreste, die sich von Poly(oxyethylen)glykolen, Poly(oxypropylen)glykolen und Poly(oxybutylen)glykolen ableiten, genannt.

25

Des weiteren kommen auch lineare zweibindige Siloxanreste, wie sie beispielsweise in Siliconkautschuken vorliegen, hydrierte Polybutadien- oder Polyisoprenreste, statistische oder alternierende Butadien-Isopren-Copolymerisatreste oder Butadien-Isopren-Pfropfmischpolymerisatreste,

die noch Styrol einpolymerisiert enthalten können, sowie Ethylen-Propylen-Dienreste in Betracht.

Als Substituenten kommen alle organischen funktionellen Gruppen in 5 Betracht, welche im wesentlichen inert sind, d. h., dass sie keine Reaktionen mit den Bestandteilen der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe eingehen.

Beispiele geeigneter inerter organischer Reste sind Alkylgruppen, 10 insbesondere Methylgruppen, Halogenatome, Nitrogruppen, Nitrilgruppen oder Alkoxygruppen.

Von den vorstehend beschriebenen zweibindigen organischen Resten sind die Alkandiyl-Reste, die keine Substituenten und keine cyclischen 15 Gruppen in der Kohlenstoffkette enthalten, von Vorteil und werden deshalb bevorzugt verwendet.

Die hartmachenden Segmente sind zwei- oder mehrbindige organische Reste. Vorzugsweise werden zweibindige organische Reste verwendet. 20 Daneben können in untergeordneten Mengen mehrbindige, insbesondere dreibindige, organische Reste eingesetzt werden, durch die die Vernetzungsdichte beeinflusst werden kann.

Beispiele gut geeigneter hartmachender Segmente sind

25

- zweibindige aromatische, cycloaliphatische und aromatisch-cycloaliphatische Reste, bei denen innerhalb des Isocyanatoacrylats mindestens eine verknüpfende Bindung direkt zur cycloaliphatischen und/oder aromatischen Struktureinheit führt,

30

sowie zweibindige aliphatische Reste, bei denen innerhalb des Isocyanatoacrylats die beiden verknüpfenden Bindungen zu Methylengruppen führen, die mit einer aromatischen oder cycloaliphatischen, insbesondere cycloaliphatischen, Struktureinheit verbunden sind.

Die zweibindigen cycloaliphatischen, aromatischen und aliphatischen, insbesondere die cycloaliphatischen, Reste sind vorteilhaft und werden bevorzugt verwendet.

Beispiele geeigneter zweibindiger aromatischer Reste sind substituierte, insbesondere methylsubstituierte, oder unsubstituierte aromatische Reste mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen im Molekül, wie Phen-1,4-, -1,3- oder -1,2-ylén, Naphth-1,4-, -1,3-, -1,2-, -1,5- oder -2,5-ylén, Propan-2,2-di(phen-4'-yl), Methan-di(phen-4'-yl), Diphenyl-4,4'-diyl oder 2,4- oder 2,6-Toluylén.

Beispiele geeigneter zweibindiger cycloaliphatischer Reste sind substituierte oder unsubstituierte, vorzugsweise unsubstituierte, Cycloalkandiyl-Reste mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie Cyclobutan-1,3-diyl, Cyclopantan-1,3-diyl, Cyclohexan-1,3- oder -1,4-diyl, Cycloheptan-1,4-diyl, Norbornan-1,4-diyl, Adamantan-1,5-diyl, Decalin-diyl, 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl, 1-Methylcyclohexan-2,6-diyl, Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl, 1,1'-Dicyclohexan-4,4'-diyl oder 1,4-Dicyclohexylhexan-4,4"-diyl, insbesondere 3,3,5-Trimethyl-cyclohexan-1,5-diyl oder Dicyclohexylmethan-4,4'-diyl. Daneben können in untergeordneten Mengen die entsprechenden Triyl-Reste angewandt werden.

Beispiele geeigneter aliphatischer Reste sind Cyclohexan-1,2-, -1,4- oder -1,3-bis(methyl).

Beispiele geeigneter Substituenten sind die vorstehend beschriebenen.

Die vorstehend beschriebenen Isocyanatoacrylate sind übliche und bekannte Verbindungen und werden beispielsweise von der Firma Bayer Aktiengesellschaft unter der Marke Roskydal ® UA VPLS 2337 (flexibilisierend) und Roskydal ® UA VP FWO 3003-77 (hartmachend) vertrieben. Vorzugsweise werden sie aus Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Acrylaten hergestellt (vgl. die europäische Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1). Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger Acrylate sind die nachstehend beschriebenen Monomeren (a 1) und/oder (a 2). Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind die nachstehend beschriebenen.

Der Speichermodul E' kann vom Fachmann auch über geeignete thermisch härtbare Bestandteile eingestellt werden. Bei der Auswahl der thermisch härtbaren Bestandteile ist es bevorzugt, 5 bis 95, besonders bevorzugt 10 bis 90 und ganz besonders bevorzugt 20 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf den in dem Dual-Cure-Stoffgemisch vorliegenden Anteil an thermisch härtbaren Bestandteilen, mindestens eines thermisch härtbaren Bestandteils einzusetzen, der in Bezug auf die thermische Vernetzung eine Funktionalität von > 2 aufweist.

Besonders bevorzugte thermisch härtbare Bestandteile dieser Art sind spezielle hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymersate, die insbesondere als Bindemittel eingesetzt werden, sowie aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate und die vorstehend beschriebenen Isocyanatoacrylate, die insbesondere als Vernetzungsmittel eingesetzt werden.

Das thermisch härtbare (Meth)Acrylatcopolymersat weist vorzugsweise

- eine OH-Zahl von 100 bis 240, bevorzugt in 130 bis 220, besonders bevorzugt 140 bis 190 und insbesondere 145 bis 180 mg KOH/g,
- eine Glasübergangstemperatur Tg von -50 bis +110, bevorzugt -30 bis +80, besonders bevorzugt -30 bis +70, ganz besonders bevorzugt -30 bis +50 und insbesondere -25 bis +40 °C,
- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 10.000 Dalton, insbesondere 1.500 bis 5.000 Dalton, und
- 10 - ein massenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 40.000 Dalton, insbesondere 3.000 bis 20.000 Dalton, auf.

Das (Meth)Acrylatcopolymerisat enthält eine seiner OH-Zahl 15 entsprechende Menge an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren einpolymerisiert, wobei die hydroxylgruppenhaltigen Monomeren bevorzugt aus einer Mischung der Monomeren (a 1) und (a 2) bestehen, wovon

20 (a 1) vorzugsweise 20 bis 90, bevorzugt 22 bis 85, besonders bevorzugt 25 bis 80 und insbesondere 28 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf die hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, aus der Gruppe, bestehend aus 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylaten und hydroxylgruppenhaltigen 25 cycloaliphatischen olefinisch ungesättigten Monomeren, und

(a 2) vorzugsweise 20 bis 80, bevorzugt 15 bis 78, besonders bevorzugt 20 bis 75 und insbesondere 25 bis 72 Gew.-%, jeweils bezogen auf die hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, aus der Gruppe, bestehend aus sonstigen hydroxylgruppenhaltigen olefinisch 30 ungesättigten Monomeren,

ausgewählt werden.

Beispiele geeigneter 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylate (a1) sind

5 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl- oder 2-n-Butyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat, wovon 2-Methyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat besonders vorteilhaft ist und bevorzugt verwendet wird.

Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger cycloaliphatischer olefinisch

10 ungesättigter Monomere (a 1) sind hydroxylgruppenhaltige cycloaliphatische (Meth)Acrylate, die vorzugsweise aus der Gruppe, bestehend aus 2-, 3- und 4-Hydroxycyclohexyl(meth)acrylat, Hydroxydicyclopentadienyl(meth)acrylat, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexanmono(meth)acrylat oder Octahydro-4,7-

15 methano-1H-inden-dimethanolmono(meth)acrylat, ausgewählt werden.

Beispiele geeigneter sonstiger hydroxylgruppenhaltiger olefinisch ungesättigter Monomere (a 2) sind Hydroxyalkylester von olefinisch ungesättigten Carbon-, Sulfon- und Phosphonsäuren und sauren

20 Phosphor- und Schwefelsäureestern, insbesondere Carbonsäuren, wie Acrylsäure, beta-Carboxyethylacrylat, Methacrylsäure, Ethacrylsäure und Crotonsäure, insbesondere Acrylsäure und Methacrylsäure. Sie leiten sich von einem Alkylenglykol ab, der mit der Säure verestert ist, oder sie sind durch die Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid wie Ethylenoxid

25 oder Propylenoxid erhältlich. Bevorzugt werden die Hydroxyalkylester, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, verwendet, insbesondere, 2-Hydroxyethyl- oder 3-Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z.B. epsilon-Caprolacton, und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch

30 ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol; oder Polyole, wie Trimethylolpropanmono- oder diallylether oder Pentaerythritmono-, -di-

oder -triallylether; verwendet. Diese höherfunktionellen Monomeren (a 2) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a 2) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymere führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen.

Des weiteren kommt ethoxylierter und/oder propoxylierter Allylalkohol, der 10 von der Firma Arco Chemicals vertrieben wird, oder 2-Hydroxyalkylallylether, insbesondere 2-Hydroxyethylallylether, als Monomere (a2) in Betracht. Sofern verwendet, werden sie vorzugsweise nicht als alleinige Monomere (a2), sondern in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymersat, eingesetzt.

15 Des weiteren kommen Umsetzungsprodukte aus den vorstehend aufgeführten olefinisch ungesättigten Säuren, insbesondere Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen je Molekül, 20 insbesondere eine Versatic®-Säure, oder anstelle der Umsetzungsprodukte eine äquivalenten Menge an den vorstehend aufgeführten olefinisch undgesättigten Säuren, insbesondere Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, 25 insbesondere einer Versatic®-Säure (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Versatic®-Säuren«, Seiten 605 und 606), umgesetzt wird.

30 Nicht zuletzt sind Acryloxsilan-enthaltende Vinylmonomere als Monomere (a 2) geeignet, die durch Umsetzung hydroxyfunktioneller

Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppehaltiger Monomere (a 1) und (a 2) herstellbar sind.

5

Außer den Hydroxylgruppen können die (Meth)acrylatcopolymere im statistischen Mittel noch mindestens eine, insbesondere mindestens zwei, übliche und bekannte reaktive funktionelle Gruppe(n), die mit komplementären reaktiven funktionellen Gruppen thermisch initiierte 10 Vernetzungsreaktionen eingehen können, im Molekül enthalten.

Die Auswahl der jeweiligen komplementären reaktiven funktionellen Gruppen richtet sich zum einen danach, dass sie bei der Herstellung der Bindemittel sowie bei der Herstellung, der Lagerung, der Applikation und 15 dem Härtungsprozess keine unerwünschten Reaktionen, insbesondere keine vorzeitige Vernetzung, eingehen und/oder die Härtung mit aktinischer Strahlung nicht stören oder inhibieren dürfen, und zum anderen danach, in welchem Temperaturbereich die Vernetzung stattfinden soll.

20

Die komplementären reaktiven funktionellen Gruppen können mit Hilfe üblicher und bekannter olefinisch ungesättigter Monomeren (a 3), die die betreffenden reaktiven funktionellen Gruppen enthalten, oder durch übliche und bekannte polymeranaloge Reaktionen in die 25 (Meth)Acrylatcopolymere eingeführt werden.

Darüber hinaus können die (Meth)Acrylatcopolymere noch mindestens ein olefinisch ungesättigtes Monomer (a 4) enthalten, das im wesentlichen 30 oder völlig frei von reaktiven funktionellen Gruppen ist. Beispiele geeigneter Monomere (a 4) werden in der deutschen Patentanmeldung

DE 198 50 243 A 1, Seite 2, Zeilen 54 bis 66, und Seite 3, Zeilen 20 bis 42, beschrieben. Von diesen werden die cycloaliphatischen Monomere (a 4) bevorzugt verwendet. Besonders bevorzugt werden sie aus der Gruppe, bestehend aus Cyclohexyl-, 4-tert.-Butylcyclohexyl-, Isobornyl- 5 oder Dicyclopentadienyl(meth)acrylat, ausgewählt.

Die Monomeren (a 1) und (a 2) sowie (a 3) und/oder (a 4) werden so ausgewählt, dass die vorstehend angegebenen OH-Zahlen und Glasübergangstemperaturen resultieren. Außerdem werden die 10 Monomeren (a 3), die reaktive funktionelle Gruppen enthalten, nach Art und Menge so ausgewählt, dass sie die Vernetzungsreaktionen der Hydroxylgruppen mit den nachstehend beschriebenen Polyisocyanaten oder den vorstehend beschriebenen Isocyanatoacrylaten nicht inhibieren oder völlig verhindern.

15

Die Auswahl der Monomeren (a) zur Einstellung der Glasübergangstemperaturen kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen von Poly(meth)acrylaten näherungsweise berechnet werden können, 20 vorgenommen werden:

$$n = x$$

$$1/Tg = \sum W_n / Tg_n; \quad \sum_n W_n = 1$$

$$n = 1$$

25

Tg = Glasübergangstemperatur des Poly(meth)acrylats;

W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers;

Tg_n = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer und

30 x = Anzahl der verschiedenen Monomeren.

Die Herstellung der erfahrungsgemäß zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymereisate weist keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder 5 diskontinuierlichen radikalisch initiierten Copolymerisation in Masse, Lösung, Emulsion, Miniemulsion oder Mikroemulsion unter Normaldruck oder Überdruck bei Temperaturen von vorzugsweise 50 bis 200°C.

Geeignete Copolymerisationsverfahren sind allgemein bekannt und 10 brauchen nicht näher erläutert zu werden. Beispielsweise kann die Copolymerisation in Polyolen als Reaktionsmedium durchgeführt werden, wie dies in der deutschen Patentanmeldung DE 198 50 243 A 1 beschrieben wird.

15 Beispiele geeigneter Initiatoren für die radikalische Copolymerisation sind Dialkylperoxide, Hydroperoxide, Perester, Peroxodisulfate, Azodinitrile, C-C-spaltende Initiatoren oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid.

20 Besonders gut geeignet sind Dual-Cure-Stoffgemische, die mindestens eines, insbesondere eines, der vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolymereisate als Bindemittel enthalten. In manchen Fällen kann es aber vorteilhaft sein, mindestens zwei, insbesondere zwei, (Meth)Acrylatcopolymereisate zu verwenden, die im Rahmen der 25 vorstehend angegebenen wesentlichen Bereiche für OH-Zahl, Glasübergangstemperatur und zahlen- und massenmittleres Molekulargewicht ein unterschiedliches Eigenschaftsprofil aufweisen.

Als Polyisocyanate kommen alle auf dem Lackgebiet üblicherweise 30 verwendeten so genannten Lackpolyisocyanate in Betracht. Vorzugsweise werden sie aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen und

aliphatisch-cycloaliphatischen Polyisocyanate ausgewählt. Vorzugsweise enthalten sie im statistischen Mittel 2,1 bis 10, insbesondere 2,1 bis 6 Isocyanatgruppen im Molekül. Besonders bevorzugt enthalten sie im statistischen Mittel mindestens eine Isocyanat-, Biuret-, Allophanat-, 5 Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretdiongruppe im Molekül. Außerdem kommen hochviskose Polyisocyanate, Polyisocyanatpartikel, die an ihrer Oberfläche durch Harnstoffbildung und/oder Blockierung desaktivierte Isocyanatgruppen enthalten, Nonyltriisocyanat (NTI) und Addukte von Polyisocyanaten mit 10 isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen enthaltenden Dioxanen, Dioxolanen und Oxazolidinen in Betracht. Ganz besonders bevorzugt werden cycloaliphatische Polyisocyanate, insbesondere auf Basis von Dicyclohexylmethandiisocyanat oder Isophorondiisocyanat, verwendet.

15 Der Verlustfaktor $\tan\delta$ kann vom Fachmann durch Auswahl von Art und Anteil der flexibilisierenden und hartmachenden Segmenten in den Bindemitteln und/oder den Vernetzungsmitteln eingestellt werden. Im allgemeinen gilt, dass der Verlustfaktor $\tan\delta$ umso höher wird, je höher der Anteil an flexibilisierenden Segmenten ist. Er wird somit auch durch die 20 Glasübergangstemperaturen T_g der Bindemittel und/oder Vernetzungsmittel beeinflusst. Beispiele für flexibilisierende Segmente sind die vorstehend beschriebenen. Ein Beispiel für ein Vernetzungsmittel mit flexibilisierenden Segmenten ist Hexamethylendiisocyanat. Flexibilisierend wirken beispielsweise auch 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat 25 oder die üblichen und bekannten Polysiloxanmakromonomeren eines zahlenmittleren Molekulargewichts von 1.000 bis 40.000.

Art und Anteil der flexibilisierenden und hartmachenden Segmenten können auch Einfluss auf den Speichermodul E' haben. Diese 30 Wechselwirkung kann vom Fachmann mit Hilfe einiger weniger empirischer Untersuchungen so beeinflusst werden, dass der

erfindungsgemäß einzustellende Speichermodul E' und der erfindungsgemäß einzustellende Verlustfaktor $\tan\delta$ in einfacher Weise eingestellt werden können.

- 5 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische enthalten mindestens einen Fotoinitiator, vorzugsweise mindestens zwei, Fotoinitiatoren in einer Menge von vorzugsweise 0,05 bis 8, bevorzugt 0,1 bis 5, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 und insbesondere 0,5 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper des erfindungsgemäßen
- 10 Beschichtungsstoffs. Beispiele geeigneter Fotoinitiatoren werden beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben.

□ Darüber hinaus kann das erfindungsgemäß zu verwendende Dual-Cure-Stoffgemisch noch mindestens einen Zusatzstoff, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus physikalisch härtenden, von den vorstehend beschriebenen Bindemitteln verschiedenen Bindemitteln; von den vorstehend beschriebenen Isocyanatoacrylaten und Polyisocyanaten verschiedenen Vernetzungsmitteln; thermisch härtbaren Reaktivverdünnern; molekulardispers löslichen Farbstoffen; Lichtschutzmitteln, wie UV-Absorbern und reversiblen Radikalfängern (HALS); Antioxidantien; niedrig- und hochsiedenden ("lange") organischen Lösemitteln; Entlüftungsmitteln; Netzmitteln; Emulgatoren; Slipadditiven; Polymerisationsinhibitoren; Katalysatoren für die thermische Vernetzung; thermolabilen radikalischen Initiatoren; Haftvermittlern; Verlaufmitteln; filmbildenden Hilfsmitteln; Rheologiehilfsmitteln, wie Verdicker und strukturviskose Sag control agents, SCA; Flammenschutzmitteln; Korrosionsinhibitoren; Rieselhilfen; Wachsen; Sikkativen; Bioziden und Mattierungsmitteln, enthalten.

Diese und weitere geeignete Zusatzstoffe werden in dem Lehrbuch »Lackadditive« von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, in D. Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 5 New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, beschrieben.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische, die die vorstehend beschriebenen Bestandteile enthalten, werden insbesondere 10 als Klarlacke für die Herstellung von Klarlackierungen oder als Ausgangsprodukte für die Herstellung von klaren, transparenten Folien und Formteilen verwendet.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Beschichtungsstoffe 15 können indes auch pigmentiert sein. Vorzugsweise enthalten sie dann noch mindestens ein Pigment, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus organischen und anorganischen, transparenten und deckenden, farb- und/oder effektgebenden, elektrisch leitfähigen, magnetisch abschirmenden und fluoreszierenden Pigmenten, Füllstoffen und 20 Nanopartikeln.

Die pigmentierten erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure- 7 Stoffgemische werden insbesondere als Elektrotrauchlacke, Füller, Basislacke und Unidecklacke zur Herstellung von 8 Basislackierungen, Füllerlackierungen oder 25 Steinschlagschutzgrundierungen, Basislackierungen und Unidecklackierungen oder zur Herstellung von pigmentierten Folien und Formteilen eingesetzt.

30 Werden ausschließlich nicht deckende, transparente Pigmente, insbesondere Nanopartikel, verwendet, können die pigmentierten

erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische auch als Klarlacke oder für die Herstellung von klaren, transparenten Folien und Formteilen verwendet werden.

5 Methodisch weist die Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt durch das Vermischen und Homogenisieren der vorstehend beschriebenen Bestandteile mit Hilfe üblicher und bekannter Mischverfahren und Vorrichtungen wie Rührkessel, Rührwerksmühlen, Extruder, Kneter,

10 Ultraturrax, In-line-Dissolver, statische Mischer, Mikromischer, Zahnkranzdispergatoren, Druckentspannungsdüsen und/oder Microfluidizer vorzugsweise unter Ausschluss von aktinischer Strahlung.

Die resultierenden erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-
15 Stoffgemische sind konventionelle, organische Lösemittel enthaltende Stoffgemische, wässrige Stoffgemische, im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie flüssige Stoffgemische (100%-Systeme), im wesentlichen oder völlig lösemittel- und wasserfreie feste Pulver oder im wesentlichen oder völlig lösemittelfreie Pulversuspensionen
20 (Pulverslurries). Außerdem können sie Einkomponentensysteme, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel nebeneinander vorliegen, oder Zwei- oder Mehrkomponentensysteme, in denen die Bindemittel und die Vernetzungsmittel bis kurz vor der Applikation getrennt voneinander vorliegen, sein.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische auf übliche und bekannte temporäre oder permanente Substrate appliziert. Vorzugsweise werden für die Herstellung von erfindungsgemäßen Folien und Formteilen übliche
30 und bekannte temporäre Substrate verwendet, wie Metall- und Kunststoffbänder oder Hohlkörper aus Metall, Glas, Kunststoff, Holz oder

Keramik, die leicht entfernt werden können, ohne dass die erfindungsgemäßen Folien und Formteile beschädigt werden. Werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische für die Herstellung von Beschichtungen, Klebstoffen und Dichtungen verwendet, 5 werden permanente Substrate eingesetzt, wie Kraftfahrzeugkarosserien und Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich und Teile hiervon, Türen, Fenster, Möbel, Glashohlkörper, Coils, Container, Emballagen, Kleinteile, elektrotechnische Bauteile und Bauteile für weiße Ware. Die erfindungsgemäßen Folien und Formteile können ebenfalls als 10 Substrate dienen.

Methodisch weist die Applikation der im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen und bekannten, für das jeweilige 15 Stoffgemisch geeigneten Applikationsmethoden, wie z.B. Elektrotauchlackieren, Spritzen, Sprühen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, es sei denn es handelt sich um Pulver.

20

Auch die Applikation der Pulver weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise nach den üblichen und bekannten Wirbelschichtverfahren, wie sie beispielsweise aus den Firmenschriften von BASF Coatings AG, »Pulverlacke für industrielle Anwendungen«, 25 Januar 2000, oder »Coatings Partner, Pulverlack Spezial«, 1/2000, oder Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 187 und 188, »Elektrostatisches Pulversprühen«, »Elektrostatisches Sprühen« und »Elektrostatisches Wirbelbadverfahren«, bekannt sind.

30

Bei der Applikation empfiehlt es sich, unter Ausschluss von aktinischer Strahlung zu arbeiten, um eine vorzeitige Vernetzung der erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische zu vermeiden.

5

Die Härtung der im erfindungsgemäßen Verfahren angewandten Dual-Cure-Stoffgemische erfolgt im allgemeinen nach einer gewissen Ruhezeit oder Abluftzeit. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 bis 45 min haben. Die Ruhezeit dient 10 beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der applizierten Dual-Cure-Stoffgemische und zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie gegebenenfalls vorhandenem Lösemittel und/oder Wasser. Die Ablüftung kann durch eine erhöhte Temperatur, die zu einer Härtung noch nicht ausreicht, und/oder durch eine reduzierte Luftfeuchtigkeit beschleunigt 15 werden.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die thermische Härtung der applizierten Dual-Cure-Stoffgemische beispielsweise mit Hilfe eines gasförmigen, flüssigen und/oder festen, heißen Mediums, wie heiße 20 Luft, erhitztes Öl oder erhitzte Walzen, oder von Mikrowellenstrahlung, Infrarotlicht und/oder nahem Infrarotlicht (NIR). Vorzugsweise erfolgt das Erhitzen in einem Umluftofen oder durch Bestrahlen mit IR- und/oder NIR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die 25 thermische Härtung bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C.

Erfnungsgemäß werden die applizierten Dual-Cure-Stoffgemische mit einer UV-Strahlung gehärtet, deren Spektrum neben UV-A und UV-B einen UV-C-Anteil aufweist, der im Wellenlängenbereich von 200 bis 280 30 nm 2 bis 80%, vorzugsweise 5 bis 60% und insbesondere 10 bis 40% der relativen spektralen Strahldichte des Spektrums einer

Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich hat, wobei in dem Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm die relative spektrale Strahldichte des UV-C-Anteils stets kleiner als die relative spektrale Strahldichte des Spektrums einer

5 Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich ist (vgl. R. Stephen Davidson, »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16, Figure 10, oder Dipl.-Ing. Peter Klamann, »eltosch System-Kompetenz, UV-Technik, Leitfaden für

10 Anwender«, Seite 2, Oktober 1998).

Besonders bevorzugt ist auch in dem Wellenlängenbereich von 240 bis 280 nm die relative spektrale Strahldichte des UV-C-Anteils stets kleiner als die relative spektrale Strahldichte des Spektrums einer

15 Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich.

Ganz besonders bevorzugt weist der UV-C-Anteil im Wellenlängenbereich < 200 nm eine relative spektrale Strahldichte von Null oder nahezu Null auf. Der Begriff »nahezu Null« bedeutet, dass die Strahlung in dem

20 Wellenlängenbereich < 200 nm keinen oder einen vernachlässigbar geringen Einfluss auf die Anwendung technischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Materialien hat.

Erfindungsgemäß wird bei der Bestrahlung eine Strahlendosis von 100 bis

25 6.000, vorzugsweise 200 bis 3.000, bevorzugt 300 bis 1.500 und besonders bevorzugt 500 bis 1.200 mJcm^{-2} eingesetzt, wobei der Bereich < 1.200 mJcm^{-2} ganz besonders bevorzugt ist.

Dabei kann die Strahlenintensität breit variieren. Sie richtet sich

30 insbesondere nach der Strahlendosis einerseits und der Bestrahlungsdauer andererseits. Die Bestrahlungsdauer richtet sich bei

einer vorgegebenen Strahlendosis nach der Band- oder Vorschubgeschwindigkeit der Substrate in der Bestrahlungsanlage und umgekehrt. Vorzugsweise liegt die Strahlenintensität bei 1×10^0 bis 3×10^5 , bevorzugt 2×10^0 bis 2×10^5 , besonders bevorzugt 3×10^0 bis $1,5 \times 10^5$ und 5 insbesondere 5×10^0 bis $1,2 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$.

Als Strahlenquellen für die erfindungsgemäß zu verwendende UV-Strahlung können alle üblichen und bekannten UV-Lampen verwendet werden, die als solche das betreffende Spektrum abstrahlen. Es können 10 aber auch Kombinationen von mindestens zwei UV-Lampen verwendet werden, die zwar nicht die erfindungsgemäß zu verwendende UV-Strahlung emittieren, deren Spektren sich indes zu der erfindungsgemäß zu verwendenden UV-Strahlung addieren. Des weiteren können UV-Lampen verwendet werden, bei denen das gewünschte Spektrum mit Hilfe 15 von Filtern eingestellt wird. Es kommen auch Blitzlampen in Betracht, die aber erfindungsgemäß weniger bevorzugt sind. Vorzugsweise werden als UV-Lampen Quecksilberdampflampen, bevorzugt Quecksilbernieder-, - mittel- und -hochdruckdampflampen, insbesondere Quecksilbermitteldruckdampflampen, verwendet. Besonders bevorzugt 20 werden unmodifizierte Quecksilberdampflampen plus geeignete Filter oder modifizierte, insbesondere dotierte, Quecksilberdampflampen verwendet.

Vorzugsweise werden Quecksilbermitteldruckdampflampen verwendet, die UV-C-Strahlung liefern, die die erfindungsgemäß zu verwendende relative 25 spektrale Strahldichte hat. Bevorzugt werden galliumdotierte und/oder eisendotierte, insbesondere eisendotierte, Quecksilberdampflampen verwendet, wie sie beispielsweise in R. Stephen Davidson, »Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing«, Sita Technology Ltd., London, 1999, Chapter I, »An Overview«, Seite 16, 30 Figure 10, oder Dipl.-Ing. Peter Klamann, »eltosch System-Kompetenz,

UV-Technik, Leitfaden für Anwender», Seite 2, Oktober 1998, beschrieben werden.

Beispiele geeigneter Blitzlampen sind Blitzlampen der Firma VISIT.

5

Der Abstand der UV-Lampen von den applizierten erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemischen kann überraschend breit variieren und daher sehr gut auf die Erfordernisse des Einzelfalls eingestellt werden. Vorzugsweise liegt der Abstand bei 2 bis 200, 10 bevorzugt 5 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 50 und insbesondere 15 bis 30 cm. Deren Anordnung kann außerdem den Gegebenheiten des Substrats und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Substraten, wie sie für Automobilkarosserien vorgesehen sind, können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche 15 (Schattenbereiche), wie Hohlräume, Falzen und andere konstruktionsbedingte Hinterschneidungen, mit Punkt-, Kleinflächen- oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden.

20

Vorzugsweise wird im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens die Bestrahlung unter einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre durchgeführt.

25 „Sauerstoffabgereichert“ bedeutet, dass der Gehalt der Atmosphäre an Sauerstoff geringer ist als der Sauerstoffgehalt von Luft (20,95 Vol.-%). Vorzugsweise liegt der maximale Gehalt der sauerstoffabgereicherten Atmosphäre bei 18, bevorzugt 16, besonders bevorzugt 14, ganz besonders bevorzugt 10 und insbesondere 6,0 Vol-%.

30

Die Atmosphäre kann im Grunde sauerstofffrei sein, d. h., es handelt sich um ein Inertgas. Wegen der fehlenden inhibierenden Wirkung von Sauerstoff kann dies aber eine starke Beschleunigung der Strahlenhärtung bewirken, wodurch Inhomogenitäten und Spannungen in 5 den erfindungsgemäßen Beschichtungen entstehen können. Es ist daher von Vorteil, den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre nicht auf Null Vol.-% abzusenken.

Vorzugsweise liegt der minimale Gehalt an Sauerstoff bei 0,1, bevorzugt 10 0,5, besonders bevorzugt 1,0, ganz besonders bevorzugt 1,5 und insbesondere 2,0 Vol-%.

Die sauerstoffabgereicherte Atmosphäre kann in unterschiedlicher Weise bereitgestellt werden. Beispielsweise kann ein entsprechendes 15 Gasgemisch hergestellt und in Druckflaschen zur Verfügung gestellt werden. Vorzugsweise wird die Abreicherung erzielt, indem man mindestens ein Inertgas in den jeweils erforderlichen Mengen in das über der Oberfläche der zu härtenden Schichten befindliche Luftpolster einbringt. Der Sauerstoffgehalt der über der betreffenden Oberfläche 20 befindlichen Atmosphäre kann mit Hilfe üblicher und bekannter Methoden und Vorrichtungen zur Bestimmung von elementarem Sauerstoff kontinuierlich gemessen und ggf. automatisch auf den erwünschten Wert eingestellt werden.

25 Unter Inertgas wird ein Gas verstanden, das unter den angewandten Härtungsbedingungen durch die aktinische Strahlung nicht zersetzt wird, die Härtung nicht inhibiert und/oder nicht mit den erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemischen reagiert. Vorzugsweise werden Stickstoff, Kohlendioxid, Helium, Neon oder Argon, insbesondere 30 Stickstoff und/oder Kohlendioxid, verwendet.

Sowohl die thermische Härtung als auch die Härtung mit aktinischer Strahlung können stufenweise durchgeführt werden. Dabei können sie hintereinander (sequenziell) oder gleichzeitig erfolgen. Erfindungsgemäß ist die sequenzielle Härtung von Vorteil und wird deshalb bevorzugt 5 verwendet. Es ist dabei von besonderem Vorteil, die thermische Härtung nach der Härtung mit aktinischer Strahlung durchzuführen.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische bevorzugt 10 zur Herstellung von Formteilen und Folien oder als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen zur Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen verwendet. Die resultierenden erfindungsgemäßen Folien, Formteile, Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen eignen sich hervorragend für das Beschichten, Verkleben, 15 Abdichten, Umhüllen und Verpacken von Kraftfahrzeugkarosserien und Teile hiervon, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln, Glashohlkörpern, Coils, Container, Emballagen, Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben, Felgen oder Radkappen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Wickelgüter (Spulen, Statoren, Rotoren) 20 und Bauteilen für weiße Ware, wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kühlzankverkleidungen oder Waschmaschinenverkleidungen.

Vor allem aber werden die erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemische als Beschichtungsstoffe, insbesondere als 25 Elektrotrauchlacke, Füller, Steinschlagschutzgrundierungen, Unibasislacke, Wasserbasislacke und/oder Klarlacke, insbesondere Klarlacke, zur Herstellung farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch abschirmender oder fluoreszierender Ein- oder Mehrschichtlackierungen, insbesondere farb- und/oder effektgebender 30 Mehrschichtlackierungen, eingesetzt. Für die Herstellung der Mehrschichtlackierungen können übliche und bekannte Nass-in-nass-

Verfahren und Lackaufbauten angewandt werden. Es ist ein ganz wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, dass sämtliche Schichten der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen aus den erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Stoffgemischen hergestellt 5 werden können.

Von besonderem Vorteil ist es, die Klarlackierung aus den Dual-Cure-Stoffgemischen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herzustellen. Bei den Klarlackierungen handelt es sich üblicherweise um die äußersten 10 Schichten von Mehrschichtlackierungen, die wesentlich den optischen Gesamteindruck (Appearance) bestimmen und die farb- und/oder effektgebenden Schichten vor mechanischer und chemischer Schädigung und Schädigung durch Strahlung schützen. Deswegen machen sich auch Defizite in der Härte, Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit und der 15 Stabilität gegenüber Vergilbung bei der Klarlackierung besonders stark bemerkbar. So aber weisen die erfindungsgemäßen Klarlackierungen nur eine geringe Vergilbung auf; insbesondere ist ihr Gelbwert nach DIN 6167 < 2. Sie sind hoch kratzfest und zeigen nach dem Zerkratzen nur sehr geringe Glanzverluste. Insbesondere ist der Glanzverlust im Sandtest < 15 20 Einheiten und im Waschstraßensimulationstest nach Amtec/Kistler vor dem Abwischen mit Ethanol < 35 Einheiten nach dem Abwischen mit Ethanol < 10 Einheiten. Gleichzeitig haben sie eine hohe Härte. Insbesondere ist die Mikroeindringhärte (Universalhärte bei 25,6 mN, Fischerscope 100V mit Diamantenpyramide nach Vickers) > 100. Nicht 25 zuletzt haben sie eine besonders hohe Chemikalienfestigkeit und werden durch Schwefelsäure erst ab einer Temperatur von 50 °C geschädigt.

Erfindungsgemäß wird dieses vorteilhafte Eigenschaftsprofil dadurch erzielt, dass die erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure- 30 Stoffgemische eines solche stoffliche Zusammensetzung haben, dass die hieraus hergestellten freien gehärteten Filme einen Speichermodul E' im

gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweisen, wobei das Speichermodul E' und der Verlustfaktor mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien Filmen mit einer Schichtdicke von 40 ± 5 10 µm gemessen worden sind.

Die erfindungsgemäßen Substrate, die mit erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichtet, mit erfindungsgemäßen Klebschichten verklebt, mit erfindungsgemäßen Dichtung abgedichtet und/oder mit 10 erfindungsgemäßen Folien und/oder Formteilen umhüllt oder verpackt sind, weisen daher hervorragende Dauergebrauchseigenschaften und eine besonders lange Gebrauchsdauer auf.

Beispiele

15

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines Methacrylatcopolymerisats (Bindemittel)

20 In einem geeigneten Reaktor, ausgerüstet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomerforschung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer, Heizung und Rückflußkühler, wurde 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172 °C eingewogen. Das Lösemittel 25 wurde auf 140 °C erhitzt. Hiernach wurden eine Monomerforschung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen 2-Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 212 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 21 Gewichtsteile Acrylsäure innerhalb von vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen des 30 aromatischen Lösemittels und 113 Gewichtsteilen tert.-Butylperethylhexanoat innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in die

Vorlage zudosiert. Mit der Dosierung der Monomer- und der Initiatorlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die resultierende Reaktionsmischung während weiterer zwei Stunden auf 140 °C unter Rühren erhitzt und anschließend 5 abgekühlt. Die resultierende Lösung des Methacrylatcopolymers (A) wurde mit einem Gemisch aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt.

Die resultierende Lösung wies einen Feststoffgehalt von 65 Gew.-%, 10 bestimmt in einem Umluftofen (eine Stunde/130 °C), eine Säurezahl von 15 mg KOH/g Festkörper, eine OH-Zahl von 175 mg KOH/g Festkörper und eine Glasübergangstemperatur von -21 °C auf.

Herstellbeispiel 2

15

Die Herstellung eines erfindungsgemäß zu verwendenden Dual-Cure-Klarlacks

Der Klarlack wurde durch das Vermischen der in der Tabelle 20 angegebenen Bestandteile in der angegebenen Reihenfolge und Homogenisieren der resultierenden Mischung hergestellt.

Tabelle: Die stofflichen Zusammensetzung des Klarlacks

25

Bestandteil	Gewichtsteile
Herstellbeispiel 2	

Stammlack:

	Methacrylatcopolymersat des Herstellbeispiels 1	35,9
5	Dipentaerythritpentaacrylat	20
	UV-Absorber (substituiertes Hydroxyphenyltriazin)	1,0
	HALS (N-Methyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidinylester)	1,0
10	Netzmittel (Byk ® 306 der Firma Byk Chemie)	0,4
	Butylacetat	27,4
15	Solventnaphtha ®	12,8
	Irgacure ® 184 (handelsüblicher Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals)	1,0
20	Lucirin ® TPO (handelsüblicher Photoinitiator der Firma BASF AG)	0,5
	Summe:	100

25 Vernetzungsmittelkomponente:

Summe: **38,28**

Vernetzungsmittel 1:

30 Isocyanatoacrylat Roskydal ® UA VPLS 2337 der Firma Bayer AG (Basis: Trimeres Hexamethylen-

diisocyanat; Gehalt an Isocyanatgruppen: 12 Gew.-%) 27,84

Vernetzungsmittel 2:

Isocyanatoacrylat Roskydal ® UA VP FWO 3003-77

5	der Firma Bayer AG (Basis; Trimeres von Isophorondiisocyanat (70,5 %ig in Butylacetat; Viskosität: 1.500 mPas; Gehalt an Isocyanatgruppen: 6,7 Gew.-%)	6,96
10	Verdünner	3,48

Der Klarlack wies eine sehr gute Topfzeit und ein sehr gutes Applikationsverhalten auf. Sein Doppelbindungsgehalt lag bei 1,63
15 mEqu/g Festkörper.

Von diesem Klarlack wurde ein freier, über Polypropylen applizierter Film mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ hergestellt und mittels DMTA untersucht. Die Aushärtung des Film erfolgt dabei durch Bestrahlung mit
20 UV-Licht einer Dosis von 1.000 mJcm^{-2} und einer Strahlenintensität von 83 Wm^{-2} mit der eisendotierten Quecksilbermitteldruckdampflampe, Typ CK III, der Firma IST und einer abschließenden thermischen Härtung während
30 Minuten bei 120°C . Die eisendotierte Quecksilbermitteldruckdampflampe hatte im Wellenlängenbereich von 200
25 bis 280 nm eine relative spektrale Strahldichte von kleiner 40% der relativen spektralen Strahldichte der undotierten Quecksilbermitteldruckdampflampe, Typ CK, der Firma IST. In dem Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm war die relative spektrale Strahldichte der eisendotierten Quecksilbermitteldruckdampflampe CK III
30 stets kleiner als die relative spektrale Strahldichte der undotierten Quecksilbermitteldruckdampflampe CK.

Von dem homogenen, ausgehärteten freien Film wurden mittels DMTA-Messungen die viskoelastischen Kenngrößen unter den folgenden Bedingungen ermittelt:

5

1. Gerät: DMA MK IV (Firma Rheometric Scientific)
2. Bedingungen: Tensile mode, Amplitude 0,2%, Frequenz 1Hz
3. Temperatur-Rampe: 1°C/min von Raumtemperatur bis 200°C.

10 Das so ermittelte Speichermodul E' im gummielastischen Bereich lag bei $10^{8,5}$ Pa und der Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C bei 0,04.

Beispiel

15 **Die Herstellung einer schwarzen und einer weißen Mehrschichtlackierung mit einer erfindungsgemäßen Klarlackierung**

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen wurden Stahltafeln nacheinander mit einer kathodisch abgeschiedenen und 20 während 20 Minuten bei 170 °C eingebraunten Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet. Anschließend wurden die Stahltafeln mit einem handelsüblichen Zweikomponenten-Wasserfüller von BASF Coatings AG, wie er üblicherweise für Kunststoffsubstrate verwendet wird, beschichtet. Die resultierende 25 Füllerschicht wurde während 30 Minuten bei 90 °C eingearbeitet, so dass eine Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Hiernach wurde zum einen ein handelsüblicher schwarzer Wasserbasislack von BASF Coatings AG und zum anderen ein handelsüblicher weißer Wasserbasislack von BASF Coatings AG mit einer Schichtdicke von 30 jeweils 12 bis 15 µm appliziert, wonach die resultierenden Wasserbasislackschichten während zehn Minuten bei 80 °C abgelüftet

wurden. Anschließend wurde der Klarlack des Herstellbeispiels 2 mit einer Schichtdicke von jeweils 40 bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Die Härtung der Wasserbasislackschichten und der Klarlackschichten erfolgte während 5

5 Minuten bei Raumtemperatur, während 10 Minuten bei 80 °C, gefolgt von einer Bestrahlung mit UV-Licht einer Dosis von 1.000 mJcm⁻² und einer Strahlenintensität von 83 Wm⁻² mit einer eisendotierten Quecksilberdampflampe der Firma IST, und abschließend während 20 Minuten bei 140 °C.

10

Glanz, Kratzfestigkeit, Härte und Chemikalienbeständigkeit wurden an den Prüftafeln mit den schwarzen und weißen Mehrschichtlackierungen gemessen. Die Vergilbung wurde an den Prüftafeln mit der weißen Mehrschichtlackierung bestimmt.

15

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen wiesen ein hervorragendes Eigenschaftsprofil auf.

Sie waren sehr brillant und wiesen einen Glanz (20 °) nach DIN 67530
20 von 90,5 auf. Die Mikroeindringhärte (Universalhärte bei 25,6 mN, Fisherscope 100V mit Diamantenpyramide nach Vickers) lag bei 139.

Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Sandtests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 1 bis 63) anhand der
25 vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Der Glanzverlust nach Beschädigung lag bei nur 5 Einheiten (20°).

Außerdem wurde die Kratzfestigkeit mit Hilfe des Bürstentests (vgl. die deutsche Patentanmeldung DE 198 39 453 A 1, Seite 9, Zeilen 17 bis 63)
30 anhand der vorstehend beschriebenen Prüfbleche beurteilt. Es war kein Glanzverlust zu beobachten.

Bei dem Waschstraßensimulationstest wurde eine Laborwaschstraße der Firma Amtec Kistler verwendet (vgl. T. Klimmasch, T. Engbert, Technologietage, Köln, DFO, Berichtsband 32, Seiten 59 bis 66, 1997).

5 Der Glanzverlust nach mit Reinigung mit Ethanol lag bei 4 Einheiten, ohne Reinigung bei 25 Einheiten.

Bei dem in der Fachwelt bekannten DaimlerChrysler-Gradientenofentest zeigten sich erste Beschädigungen der erfindungsgemäßen

10 Mehrschichtlackierungen durch Schwefelsäure erst ab einer Temperatur von 53 °C.

Der Gelbwert der weißen Mehrschichtlackierung nach DIN 6167 lag bei 1,2. Er wurde unmittelbar nach der thermischen Härtung ermittelt.

15 Insgesamt untermauern die erhaltenen Ergebnisse die hohe Kratzfestigkeit, die hohe Härte, die hohe Chemikalienbeständigkeit und die geringe Vergilbungsneigung der erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierungen.

Patentansprüche

1. Gehärtete Materialien, herstellbar aus einem thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Stoffgemisch durch Erhitzen und Bestrahlung mit UV-Strahlung, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - 5 (1) ein thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbares Stoffgemisch verwendet, das nach seiner Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20°C von maximal 0,10 aufweist, wobei der Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind, und
 - 10 (2) die Bestrahlung mit einer UV-Strahlung durchführt, deren Spektrum neben UV-A und UV-B einen UV-C-Anteil aufweist, der im Wellenlängenbereich von 200 bis 280 nm 2 bis 80% der relativen spektralen Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich hat, wobei in dem Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm die relative spektrale Strahldichte des UV-C-Anteils stets kleiner als die relative spektrale Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich ist, und
 - 15 (3) die Strahlendosis bei 100 bis 6.000 mJcm^{-2} liegt.

- 30 2. Gehärtete Materialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass

(4) die Strahlenintensität bei 1×10^0 bis $3 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$ liegt.

3. Gehärtete Materialien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlendosis bei 300 bis 1.500 mJcm^{-2} liegt.

4. Gehärtete Materialien nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Strahlendosis $< 1.200 \text{ mJcm}^{-2}$ ist.

5. Gehärtete Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die strahlenden Intensität bei 5 bis $1,2 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$ liegt.

15 6. Gehärtete Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Speichermodul im gummielastischen Bereich mindestens $10^{7,6} \text{ Pa}$ beträgt.

7. Gehärtete Materialien nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Speichermodul im gummielastischen Bereich mindestens $10^{8,0} \text{ Pa}$ beträgt.

20 8. Gehärtete Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Verlustfaktor $\tan\delta$ bei $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ maximal 0,06 ist.

25 9. Gehärtete Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-C-Anteil der im Wellenlängenbereich von 200 bis 280 nm 5 bis 60% der relativen spektralen Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich hat.

10. Gehärtete Materialien nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-C-Anteil der im Wellenlängenbereich von 200 bis 280 nm 10 bis 40% der relativen spektralen Strahldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich hat.
11. Gehärtete Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass auch in dem Wellenlängenbereich von 240 bis 280 nm die relative spektrale Strahldichte des UV-C-Anteils stets kleiner als die relative Spektraldichte des Spektrums einer Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem Wellenlängenbereich ist.
- 15 12. Gehärtete Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-C-Anteil im Wellenlängenbereich < 200 nm eine relative spektrale Strahldichte von Null oder nahezu Null hat.
- 20 13. Gehärtete Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Stoffgemisch einen Gehalt an mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen von 0,5 bis 6 mEqu/g Festkörper hat.
- 25 14. Gehärtete Materialien nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen bei 1 bis 4 mEqu/g Festkörper liegt.
15. Gehärtete Materialien nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindungen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen sind.

16. Gehärtete Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Stoffgemisch

5

- mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges (Meth)Acrylatcopolymerisat,
- ein Gemisch aus mindestens einem Isocyanatoacrylat, enthaltend flexibilisierende Segmente, und mindestens einem Isocyanatoacrylat, enthaltend hartmachende Segmente,
- mindestens einen Reaktivverdünner und
- mindestens einen Fotoinitiator sowie gegebenfalls
- mindestens ein aliphatisches und/oder cycloaliphatisches Polyisocyanat,

15

20

enthält.

25

17. Gehärtete Materialien nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Stoffgemische Beschichtungsstoffe, Klebstoffe, Dichtungsmassen und Ausgangsprodukte für Formteile und Folien sind.

30

18. Gehärtete Materialien nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie Beschichtungen, Klebschichten, Dichtungen, Formteile und Folien sind.

19. Gehärtete Materialien nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungsstoffe Elektrotauchlacke, Füller oder Steinschlagschutzgrundierungen, Unidecklacke, Basislacke oder Klarlacke sind.
5
20. Gehärtete Materialien nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen Elektrotauchlackierungen, Füllerlackierungen, Steinschlagschutzgrundierungen, Unidecklackierungen, Basislackierungen oder Klarlackierungen sind.
10
21. Gehärtete Materialien nach Anspruch 18 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungen farb- und/oder effektgebende Mehrschichtlackierungen sind.
15
22. Verfahren zur Herstellung von gehärteten Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - (I) ein thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbares Stoffgemisch (1), das nach seiner Aushärtung einen Speichermodul E' im gummielastischen Bereich von mindestens $10^{7,5}$ Pa und einen Verlustfaktor $\tan\delta$ bei 20 °C von maximal 0,10 aufweist, wobei der Speichermodul E' und der Verlustfaktor $\tan\delta$ mit der Dynamisch-Mechanischen Thermo-Analyse (DMTA) an freien Filmen mit einer Schichtdicke von $40 \pm 10 \mu\text{m}$ gemessen worden sind, auf oder in ein temporäres oder permanentes Substrat appliziert und
20
 - (II) mit einer UV-Strahlung bestrahlt, deren Spektrum neben UV-A und UV-B einen UV-C-Anteil aufweist, der im
25
- 30

Wellenlängenbereich von 200 bis 280 nm 2 bis 80% der
5 relativenspektralen Strahldichte des Spektrums einer
Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem
Wellenlängenbereich hat, wobei in dem
Wellenlängenbereich von 200 bis 240 nm die relative
10 spektrale Strahldichte des UV-C-Anteils stets kleiner als die
relative spektrale Strahldichte des Spektrums einer
Quecksilbermitteldruckdampflampe in diesem
Wellenlängenbereich ist und wobei die Strahlendosis bei 100
bis 6.000 mJcm^{-2} liegt.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass

(4) die Strahlenintensität bei 1×10^0 bis $3 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$ liegt.

15 24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass man
die Bestrahlung mit dotierten Quecksilberdampflampen durchführt.

20 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die
Bestrahlung mit einer galliumdotierten und/oder eisendotierten
Quecksilberdampflampe durchgeführt wird.

25 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 25, dass die
thermische Härtung (III) nach der Bestrahlung (II) durchgeführt wird.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 26, dadurch
gekennzeichnet, dass die Bestrahlung unter Inertgas oder unter
einer sauerstoffabgereicherten Atmosphäre erfolgt.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Restsauerstoffgehalt der sauerstoffabgereicherten Atmosphäre maximal 18 Vol.-% beträgt.
- 5 29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass der Restsauerstoffgehalt der sauerstoffabgereicherten Atmosphäre maximal 5 Vol.-% beträgt.
- 10 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Substrate aus Metall, Kunststoff, Glas, Holz, Textil, Leder, Natur- und Kunststein, Beton, Zement oder Verbunden dieser Materialien bestehen.
- 15 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Formteile und Folien von den temporären Substraten entfernt werden.
- 20 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 22 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass die permanenten Substrate Kraftfahrzeugkarosserien und Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich und Teile hiervon, Türen, Fenster, Möbel, Glashohlkörper, Coils, Container, Emballagen, Kleinteile, elektrotechnische Bauteile und Bauteile für weiße Ware sind.
- 25 33. Verwendung der gehärteten Materialien gemäß einem der Ansprüche 1 bis 21 oder der nach dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 22 bis 32 hergestellten gehärteten Materialien für das Beschichten, Verkleben, Abdichten, Umhüllen und Verpacken von Kraftfahrzeugkarosserien und Teile hiervon, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Teilen hiervon, Türen, Fenstern, Möbeln,
- 30

Glashohlkörpern, Coils, Container, Emballagen, Kleinteilen,
elektrotechnischen Bauteilen und Bauteilen für weiße Ware.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/00539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B05D3/06 C08J3/24 C09D4/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B05D C08J C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 150 430 A (STEWART KEVIN J ET AL) 21 November 2000 (2000-11-21) column 7, line 15 -column 8, line 14 column 13, line 20 ---	1-12, 16-27, 30, 32, 33
X	DE 28 12 083 B (GRAPHISCHE VERFAHRENSTECH KG) 26 July 1979 (1979-07-26) column 3, line 59 -column 4, line 36 ---	1, 10, 22, 24-26, 30-33
X	DE 100 27 268 A (BASF COATINGS AG) 13 December 2001 (2001-12-13) paragraph '0047! - paragraph '0049! paragraph '0089! --- -/-	1-7, 22, 27, 30, 32, 33

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 May 2003

Date of mailing of the international search report

09/05/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Connor, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00539

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6150430	A	21-11-2000	AU	754726 B2		21-11-2002
			AU	5919700 A		22-01-2001
			BR	0012208 A		23-07-2002
			EP	1200512 A1		02-05-2002
			JP	2003504438 T		04-02-2003
			WO	0102472 A1		11-01-2001
DE 2812083	B	26-07-1979	DE	2812083 B1		26-07-1979
DE 10027268	A	13-12-2001	DE	10027268 A1		13-12-2001
			AU	7244401 A		11-12-2001
			WO	0191920 A2		06-12-2001
WO 0138427	A	31-05-2001	DE	19956483 A1		28-06-2001
			AU	1389601 A		04-06-2001
			BR	0015791 A		16-07-2002
			CA	2392100 A1		31-05-2001
			WO	0138427 A1		31-05-2001
			EP	1235873 A1		04-09-2002
DE 4336748	A	16-06-1994	DE	4336748 A1		16-06-1994
			AT	176876 T		15-03-1999
			WO	9411123 A1		26-05-1994
			DE	59309399 D1		01-04-1999
			EP	0668800 A1		30-08-1995
			ES	2129525 T3		16-06-1999



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/00539

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beir. Anspruch Nr.
X	WO 01 38427 A (GREFENSTEIN ACHIM ;MEISENBURG UWE (DE); BASF COATINGS AG (DE); J00) 31. Mai 2001 (2001-05-31) Seite 28, Zeile 17 -Seite 30, Zeile 7; Anspruch 1 ----	1-7, 22, 27, 30, 32, 33
A	DE 43 36 748 A (JORDAN HCH LACKFAB GMBH) 16. Juni 1994 (1994-06-16) Seite 2, Zeile 43-64 Zusammenfassung -----	1-33

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00539

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B05D3/06 C08J3/24 C09D4/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B05D C08J C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 150 430 A (STEWART KEVIN J ET AL) 21. November 2000 (2000-11-21) Spalte 7, Zeile 15 -Spalte 8, Zeile 14 Spalte 13, Zeile 20 ---	1-12, 16-27, 30,32,33
X	DE 28 12 083 B (GRAPHISCHE VERFAHRENSTECH KG) 26. Juli 1979 (1979-07-26) Spalte 3, Zeile 59 -Spalte 4, Zeile 36 ---	1,10,22, 24-26, 30-33
X	DE 100 27 268 A (BASF COATINGS AG) 13. Dezember 2001 (2001-12-13) Absatz '0047! - Absatz '0049! Absatz '0089! ---	1-7,22, 27,30, 32,33
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

2. Mai 2003

09/05/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Connor, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00539

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6150430	A	21-11-2000	AU	754726 B2		21-11-2002
			AU	5919700 A		22-01-2001
			BR	0012208 A		23-07-2002
			EP	1200512 A1		02-05-2002
			JP	2003504438 T		04-02-2003
			WO	0102472 A1		11-01-2001
DE 2812083	B	26-07-1979	DE	2812083 B1		26-07-1979
DE 10027268	A	13-12-2001	DE	10027268 A1		13-12-2001
			AU	7244401 A		11-12-2001
			WO	0191920 A2		06-12-2001
WO 0138427	A	31-05-2001	DE	19956483 A1		28-06-2001
			AU	1389601 A		04-06-2001
			BR	0015791 A		16-07-2002
			CA	2392100 A1		31-05-2001
			WO	0138427 A1		31-05-2001
			EP	1235873 A1		04-09-2002
DE 4336748	A	16-06-1994	DE	4336748 A1		16-06-1994
			AT	176876 T		15-03-1999
			WO	9411123 A1		26-05-1994
			DE	59309399 D1		01-04-1999
			EP	0668800 A1		30-08-1995
			ES	2129525 T3		16-06-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/00539

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 38427 A (GREFENSTEIN ACHIM ; MEISENBURG UWE (DE); BASF COATINGS AG (DE); J00) 31 May 2001 (2001-05-31) page 28, line 17 -page 30, line 7; claim 1 -----	1-7, 22, 27, 30, 32, 33
A	DE 43 36 748 A (JORDAN HCH LACKFAB GMBH) 16 June 1994 (1994-06-16) page 2, line 43-64 abstract -----	1-33

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)